

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 2000-268891

(43)Date of publication of application : 29.09.2000

(51)Int. Cl.

H01M 14/00

H01L 31/04

(21)Application number : 11-074845 (71)Applicant : TOSHIBA CORP

(22)Date of filing : 19.03.1999 (72)Inventor : SAKURAI MASATOSHI
NAITO KATSUYUKI
HORIGUCHI AKIHIRO
SUMINO HIROYASU
YONEZU MAKI

(54) MULTI-COLOR PIGMENT SENSITIZING TRANSPARENT SEMICONDUCTOR
ELECTRODE MEMBER AND ITS MANUFACTUREMULTI-COLOR PIGMENT SENSITIZATION
TYPE SOLAR BATTERYAND DISPLAY ELEMENT

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide a solar battery of pigment sensitizing type in which a plurality of colors are arranged in a plurality of parts of a display elementsign boardetc.

SOLUTION: This solar battery comprises a first transparent electrode 101a transparent semiconductor layer 102 provided on the first electrode 101a sensitizing pigment adsorption part for a plurality of colors adsorped in a plurality of parts on the surface of the semiconductor layer 102a carrier movement layer 107 provided on the pigment adsorption partand a second transparent electrode 108 provided on the carrier movement layer 107.

CLAIMS

[Claim(s)]

[Claim 1]A multicolor dye sensitizing transparent semiconductor electrode member comprising:

A transparent semiconductor layer.

A sensitizing dye adsorption part of a plural color which stuck to two or more parts on said surface of a transparent semiconductor layer.

[Claim 2]The multicolor dye sensitizing transparent semiconductor electrode member according to claim 1wherein two or more color arrangement of said sensitizing dye adsorption part is regularly carried out to said transparent semiconductor layer.

[Claim 3]A multicolor dye sensitizing type solar cell comprising:
The 1st transparent electrode.

A transparent semiconductor layer provided on said 1st transparent electrode.

A sensitizing dye adsorption part of a plural color which stuck to two or more parts on said surface of a transparent semiconductor layer.
The 2nd transparent electrode provided on the career moving bed provided on said sensitizing dye adsorption partand said career moving bed.

[Claim 4]The multicolor dye sensitizing type solar cell according to claim 3wherein two or more color arrangement of said sensitizing dye adsorption part is regularly carried out to said transparent semiconductor layer.

[Claim 5]The multicolor dye sensitizing type solar cell according to claim 3 or 4 characterized by one surface of said 1st transparent electrode and said 2nd transparent electrodeor providing an auxiliary electrode at least into [one] said 1st transparent electrode and said 2nd transparent electrode at least.

[Claim 6]A display devicewherein the multicolor dye sensitizing type solar cell according to claim 4 is a light filter.

[Claim 7]The display device according to claim 6wherein said display device is a high-reflective-liquid-crystal display device.

[Claim 8]A manufacturing method of a multicolor dye sensitizing transparent semiconductor electrode member characterized by comprising the following.

A process of forming a transparent semiconductor on a transparent electrode.

A process which makes sensitizing dye of a plural color stick to two or more parts of said transparent semiconductor surface.

A process of being desorbed from said sensitizing dye of a specific portion of said transparent semiconductor surface by irradiating with ultraviolet rays.

DETAILED DESCRIPTION

[Detailed Description of the Invention]

[0001]

[Field of the Invention] This invention relates to the manufacturing method of a multicolor dye sensitizing transparent semiconductor electrode member, a multicolor dye sensitizing type solar cell, a display device, and a multicolor dye sensitizing transparent semiconductor electrode member.

[0002]

[Description of the Prior Art] The electric power which drives the display device used for various uses now is supplied by the liquid crystal display element, for example by the cell formed in the exterior of the liquid crystal display element.

That driving time is restricted by a battery life poses a problem. In order to lengthen driving time, use of a solar cell is effective, but in using a solar cell, there is the necessity of providing the light sensing portion of a solar cell in the exterior of a display device, and there is a problem that a display device becomes large.

[0003] In order to prevent a display device becoming large, the method of creating a solar cell is also in the inside of a display device. For example, there is a method of using opaque solar cells, such as Si, for the shade part of a liquid crystal display element so that it may be indicated to the patent No. 2728041, but the shade part cannot secure a large acceptance surface product, but sufficient energy supply is difficult. Or there is also a method of making the light absorption layer of a liquid crystal display element drive this as an energy source using an opaque solar cell so that it may be indicated to JP8-152620A, but since a light absorption layer is under a liquid crystal layer, light is interrupted by the liquid crystal layer and energy supply also with this sufficient is difficult.

[0004] In addition, methods of producing a solar cell inside a display device also include the method of forming the solar cell of a light transmittance state in the display device surface. As a solar cell which has a function which penetrates light, there are a rear-face transparent electrode solar cell which formed the amorphous-silicon solar cell on the glass substrate, a see-through solar cell, a dye sensitizing type solar cell which enable the penetration of light by opening micropore in silicon, etc. Since a color is restricted to the band gap of silicon as for a rear electrode solar cell, it will become impossible, however, for

bluegreenetc. to express a display devicefor example except red. Since a see-through solar cell makes a light transmittance state possible by microporeit both cannot take the high transmissivity and energy supply of light.

[0005]A dye sensitizing type solar cell consists of the 1st transparent electrode the transparent semiconductor formed on it the sensitizing dye which stuck to the transparent semiconductor surface a carrier layer on it and the 2nd transparent electrode on a carrier layer as indicated for example to the patent No. 2664194. This dye sensitizing type solar cell operates through the following processes.

[0006]If the light which entered reaches sensitizing dye through sensitizing dye or the 2nd transparent electrode and a carrier layer through the 1st transparent electrode and a transparent semiconductor light excites this sensitizing dye and an electron will be produced on a LUMO level and it will produce a hole on a HOMO level. The electron of the LUMO level of the sensitizing dye produced by excitation moves to the conducting zone of a transparent semiconductor promptly and is crossed to the 1st transparent electrode. The hole which remained in the HOMO level of sensitizing dye receives an electron from the career moving bed and sensitizing dye is neutralized. By having passed the electron the ion or hole produced in the career moving bed diffuses the inside of the career moving bed reaches the 2nd transparent electrode and receives an electron from the 2nd transparent electrode. It operates as a dye sensitizing type solar cell by using as an anode the 2nd transparent electrode that passed the negative electrode and the electron for the 1st transparent electrode that received the electron.

[0007]

[Problem(s) to be Solved by the Invention]However in the conventional dye sensitizing type solar cells since the number of coloring matter was one to one transparent semiconductor appearance had the shape of colored glass of one sheet like the rear-face transparent electrode solar cell. Therefore since two or more colors cannot be expressed it cannot provide in the inside of a display and does not think other than the use only as a solar cell which absorbs and generates light.

[0008]

[Means for Solving the Problem]Then a multicolor dye sensitizing transparent semiconductor electrode member wherein this invention comprises a transparent semiconductor layer and a sensitizing dye adsorption part of a plural color which stuck to two or more parts on the surface of a transparent semiconductor layer is provided.

[0009]Two or more color arrangement of the sensitizing dye adsorption

part of this multicolor dye sensitizing transparent semiconductor electrode member may be regularly carried out to a transparent semiconductor layer. A transparent semiconductor layer by which this invention was provided on the 1st transparent electrode and the 1st transparent electrodeA multicolor dye sensitizing type solar cell comprising a sensitizing dye adsorption part of a plural color which stuck to two or more parts on the surface of a transparent semiconductor layerthe career moving bed provided on a sensitizing dye adsorption partand the 2nd transparent electrode provided on the career moving bed is provided.

[0010]Two or more color arrangement of the sensitizing dye adsorption part of this multicolor dye sensitizing type solar cell may be regularly carried out to a transparent semiconductor layer. moreover -- this multicolor dye sensitizing type solar cell -- at least -- one surface of the 1st transparent electrode and the 2nd transparent electrode -- or an auxiliary electrode may be provided into [one] the 1st transparent electrode and the 2nd transparent electrode at least.

[0011]Furthermorethis invention provides a display device in which these multicolor dye sensitizing type solar cells are light filters. This display device may be a high-reflective-liquid-crystal display device.

[0012]A manufacturing method of a multicolor dye sensitizing transparent semiconductor electrode memberwherein this invention is characterized by comprising the following.

A process of forming a transparent semiconductor on a transparent electrode.

A process which makes sensitizing dye of a plural color stick to two or more parts of a transparent semiconductor surface.

A process of being desorbed from sensitizing dye of a specific portion of a transparent semiconductor surface by irradiating with ultraviolet rays.

[0013]

[Embodiment of the Invention]Although the example of this invention is described in detail belowthis invention is not limited to these examples. The 1st example of this invention is described. Using the multicolor dye sensitizing type solar cell of four colors as shown in the lineblock diagram of drawing 1this example produces a light filteras shown in the sectional view of drawing 2and it makes this a liquid crystal display element.

[0014]The multicolor dye sensitizing type solar cell portion of this example like drawing 1 The 1st transparent electrode 101It becomes the

sensitizing dye adsorption parts 103104105and 106 of four colors by which the transparent semiconductor 102 on the 1st transparent electrode 101 and the transparent semiconductor 102 were adsorbed from the career moving bed 107 on itand the 2nd transparent electrode 108 that counters these. The auxiliary electrode 109 is formed on the 1st transparent electrode 101 and the 2nd transparent electrode 108.

[0015]Drawing 2 is the high-reflective-liquid-crystal display device using this multicolor dye sensitizing type solar cell portion as a light filter. On the substrate 201after laminating TFT circuits 202the scatter reflection picture element electrode 203and the liquid crystal layer 204 which exist for every pixelthe common electrode 205 is formed and a multicolor dye sensitizing type solar cell portion like drawing 1 is formed at the top layer. It is also possible to use the 1st transparent electrode 101 or the 2nd transparent electrode 108 as the common electrode 205and the 1st transparent electrode 101 of drawing 1 was used as the common electrode 205 in this example.

[0016]As sensitizing dyethe cyanine yellow sensitizing dye set to $n=0$ the cyanine magenta sensitizing dye set to $n=1$ in drawing 3and the cyanine cyanogen sensitizing dye set to $n=2$ in drawing 3 are used in the coloring matter shown in drawing 3. And what mixed cyanine yellow sensitizing dye and cyanine magenta sensitizing dye by the mole ratio of 2:1 is used as red sensitizing dyeUse as green sensitizing dye what mixed cyanine yellow sensitizing dye and cyanine cyanogen sensitizing dye by the mole ratio of 3:1and let what mixed cyanine magenta sensitizing dye and cyanine cyanogen sensitizing dye by the mole ratio of 3:2 be blue sensitizing dye. Let the coloring matter shown by drawing 4 be black sensitizing dye.

[0017]Firstthe manufacturing method of the multicolor dye sensitizing type solar cell portion shown in drawing 1 is described. The about 2 mol/l dissolution of the $TiCl_4$ is carried out into ethanoland the titanium alkoxide containing about 50mg [/ml] titanium is obtained by adding methanol. After hydrolyzing thisit applies on the 1st transparent electrode 101 that vapor-deposited platinum as the auxiliary electrode 109it calcinates for about 30 minutes at about 400 **and a TiO_2 film is obtained as the transparent semiconductor 102. At this timeabout 600 thickness has [about 5 micrometers] preferred specific surface area when a TiO_2 film provides the unevenness to the case where the surface is a flat surface.

[0018]Nextthe obtained TiO_2 film is covered with the mask which carried out the openingand only the red sensitizing dye adsorption part 103 immerses it into the ethanol solution of red sensitizing dye. After

being immersed for about 3 hours a TiO_2 film is taken out it washes by ethanol and a mask is exfoliated. Next the green sensitizing dye adsorption part 104 is immersed into the ethanol solution of green sensitizing dye using the mask which carried out the opening. After being immersed for about 3 hours a TiO_2 film is taken out it washes by ethanol and a mask is removed. Next the blue sensitizing dye adsorption part 105 is immersed in the ethanol solution of blue sensitizing dye using the mask which carried out the opening. After being immersed for about 3 hours a TiO_2 film is taken out it washes by ethanol and a mask is removed. Then it is immersed into the ethanol solution of black sensitizing dye for about 3 hours and washes by ethanol.

[0019] Besides in a layer ethylene carbonate and $\text{C}_3\text{H}_7\text{NI}$ and I_2 equimolar every The electrolysis solution which mixed the included acetonitrile so that it might become about 80% and about 20% by a volume ratio respectively The polymer beads about 10 micrometers in diameter used as a spacer are put with the 1st transparent electrode 101 that adsorbed the above-mentioned sensitizing dye and the 2nd transparent electrode 108 the side is closed by resin and a multicolor dye sensitizing type solar cell portion is obtained.

[0020] On the other hand as shown in drawing 2 TFT circuits 202 and the scatter reflection picture element electrode 203 are laminated on the substrate 201. The liquid crystal layer 204 is pinched by using the 1st transparent electrode 101 of this substrate 201 and a multicolor dye sensitizing type solar cell portion as the common electrode 205 and the high-reflective-liquid-crystal display device which uses a multicolor dye sensitizing type solar cell portion as a light filter is completed.

[0021] The place which irradiated this high-reflective-liquid-crystal display device with a multicolor dye sensitizing type solar cell with false sunlight by the intensity of about 750 mW/cm^2 When it not only can use as a high-reflective-liquid-crystal display device but it could use as a solar cell and photoelectric conversion efficiency was searched for about 6.5% of the energy conversion efficiency was acquired.

[0022] Next the 2nd example of this invention is described. Like the 1st example using the multicolor dye sensitizing type solar cell of four colors as shown in the lineblock diagram of drawing 1 this example produces a light filter as shown in the sectional view of drawing 5 and it makes this an electrochromic display device.

[0023] The multicolor dye sensitizing type solar cell portion of this example is constituted like drawing 1 like Example 1. In drawing 5 the same numerals are attached to the portion which is common in drawing 1 and the explanation is omitted.

[0024]Drawing 5 is the electrochromic display device using this multicolor dye sensitizing type solar cell portion as a light filter. The counterelectrode 501 is on the 1st transparent substrate 502 the electrochromic solution layer 503 the display electrode 504 which exists for every pixel and the 2nd transparent substrate 505 are laminated and an electrochromic display device part is constituted.

[0025] It is connected to the 2nd transparent substrate 505 of this electrochromic display device part and the 1st transparent electrode 101 forms the same multicolor dye sensitizing type solar cell portion as drawing 1 in the top layer. Although the 1st transparent electrode 101 was connected to the 2nd transparent substrate 505 in this example it is also possible to connect the 2nd transparent electrode 108.

[0026] Next the manufacturing method of this electrochromic display device is described. The manufacturing method of the TiO_2 film as the sensitizing dye of the multicolor dye sensitizing type solar cell portion of this example and the transparent semiconductor 102 on the 1st transparent electrode 101 is the same as that of Example 1.

[0027] Then the obtained TiO_2 film is immersed into the ethanol solution of red sensitizing dye. The back TiO_2 film made immersed for about 1 hour is taken out a mask is put on the red sensitizing dye adsorption part 103 after washing by ethanol and it irradiates with ultraviolet rays with a wavelength of about 200 nm for about 30 minutes. Then it washes by ethanol. Next it is immersed into the ethanol solution of green sensitizing dye. The back TiO_2 film made immersed for about 1 hour is taken out a mask is put on the green sensitizing dye adsorption part 104 after washing by ethanol and it irradiates with ultraviolet rays with a wavelength of about 200 nm for about 30 minutes. Then it washes by ethanol. Next it is immersed into the ethanol solution of blue sensitizing dye. The back TiO_2 film made immersed for about 1 hour is taken out a mask is put on the blue sensitizing dye adsorption part 105 after washing by ethanol and it irradiates with ultraviolet rays with a wavelength of about 200 nm for about 30 minutes. A mask is removed after that and it washes by ethanol. Next it is immersed into the ethanol solution of black sensitizing dye for about 3 hours and washes by ethanol. It produces like Example 1 and a multicolor dye sensitizing type solar cell portion is obtained.

[0028] On the 1st transparent substrate 502 that used this multicolor dye sensitizing type solar cell portion as the light filter and formed the counterelectrode 501 After laminating the electrochromic solution layer 503 the display electrode 504 and the 2nd transparent substrate 505 on it the 1st transparent electrode 101 of a multicolor dye sensitizing type

solar cell portion is connected and an electrochromic display device is completed.

[0029]The place which irradiated this electrochromic display device with a multicolor dye sensitizing type solar cell with false sunlight by the intensity of about 750 mW/cm^2 When it not only can use as an electrochromic display device but it could use as a solar cell and photoelectric conversion efficiency was searched for about 6.5% of the energy conversion efficiency was acquired.

[0030]Next the 3rd example of this invention is described. This example produces illustrated glass as shown in drawing 6 using the multicolor dye sensitizing type solar cell of two colors.

[0031]The multicolor dye sensitizing type solar cell portion of this example produces and comprises the same method as Example 1. However the pattern of sensitizing dye is made to adsorb each sensitizing dye at the pattern 601 and the background 602 using a mask unlike Example 1. In this example the red sensitizing dye of Example 1 was used for the pattern 601 and the blue sensitizing dye of Example 1 was used for the background 602. Since it does not have a portion which does not let light pass the auxiliary electrode 109 is not used.

[0032]When this illustrated glass with a multicolor dye sensitizing type solar cell was irradiated with false sunlight by the intensity of about 750 mW/cm^2 it could use as a solar cell and when photoelectric conversion efficiency was searched for about 6.5% of the energy conversion efficiency was acquired.

[0033]In the old display a part of light energy was absorbed by the light filter and it was changed into heat. However by using the multicolor dye sensitizing type solar cell of this invention as a light filter photoelectric conversion of the light energy currently changed into heat can be carried out and electric power can be supplied. As a display device such as an electrochromic display device as shown not only in a liquid crystal display element but in JP6-250233A an EL display a plasma display a display using a cathode-ray tube can also be used.

[0034]With the multicolor dye sensitizing type solar cell of this invention patterns such as a picture and a character can be allotted to glass etc. and it can also use as the window which can supply electric power a sign board a container etc.

[0035]The transparent electrode used by this invention may comprise two-layer [by which the transparent conductive layer was provided in the transparent substrate surface]. In that case as a transparent substrate there are glass a polymer film etc. and tin oxide a zinc oxide etc.

which doped fluoride indium aluminum etc. are preferred as a transparent conductive layer. Opaque metal layers such as platinum and gold in minute amount [grade / which seldom interrupts light transmission] silver copper and aluminum may be contained in the transparent conductive layer.

[0036] The anode of a multicolor dye sensitizing type solar cell and the negative electrode use the transparent electrode and constitute the transparent electrode from an example of this invention by two-layer [of a transparent substrate and a transparent conductive layer]. However as for the conductivity of the transparent conductive layer used for a transparent electrode conversion efficiency will fall well [so]. Therefore conversion efficiency can also be raised by providing an auxiliary electrode.

[0037] For example when arranging red blue and four green and black colors to a transparent semiconductor surface the black portion is effective in order for there to be almost no influence in appearance and to raise conversion efficiency even if it provides the auxiliary electrode which changes from opaque metal etc. to the black portion in order to hardly penetrate light.

[0038] When a transparent electrode is constituted from two-layer [of a transparent substrate and a transparent conductive layer] between a transparent semiconductor and a transparent electrode the position of an auxiliary electrode a negative electrode Between the transparent conductive layer in a transparent electrode and transparent substrates is preferred and when an anode constitutes an electrode surface or a transparent electrode from two-layer [of a transparent substrate and a transparent conductive layer] between a transparent conductive layer and transparent substrates is preferred in a transparent electrode.

[0039] As a material of an auxiliary electrode metals such as platinum gold silver copper and aluminum and conductive high materials such as graphite are desirable. The sensitizing dye excited by light produces an electron on a LUMO level and produces a hole on a HOMO level. The electron of the LUMO level of the sensitizing dye produced by excitation moves to the conducting zone of a transparent semiconductor promptly and is crossed to the 1st transparent electrode. Since the hole remains in the HOMO level of sensitizing dye at this time the carrier moving bed is just the material containing a carrier with the work which neutralizes this hole and an electron or a hole or ion may be sufficient as the kind of carrier.

[0040] As the carrier moving bed a liquid material or a solid material may be sufficient. As a liquid material acetonitrile / ethylene carbonate

mixed solvent electrolytic solution which comprises about 0.03 mol/l. of iodine for example with iodination tetrapropylammonium about 0.5 mol/l and potassium iodide about 0.02 mol/l may be sufficient.

[0041] As a solid material a solid ion migration material and solid hole or electronic transition material is preferred. As a solid ion migration material for example Acetonitrile and ethylene carbonate into propylene carbonate or these mixtures polyethylene

oxide Polyacrylonitrile polyvinylidene fluoride polyvinyl alcohol The gel electrolyte which mixed and polymerized host polymers such as polyacrylic acid and polyacrylamide The solid electrolyte etc. which have salts such as a sulfonimide salt alkyl imidazolium salt a tetracyano quinodimethane salt a dicyano kino diimine salt in polymers side chains such as polyethylene oxide or polyethylene can also be used.

[0042] As a solid hole or an electronic transition material the organic molecule of crystallinity or amorphous nature can be used. As a thing with crystallinity electron donor acceptor complexes such as polycyclic aromaticssuch as perylene and coronene various metal-phthalocyanines and perylene tetracarboxylic acid and tetrathiafulvalene tetracyano quinodimethane etc. may be used.

[0043] As an amorphous material the aluminum quinodimethane shown by drawing 7 the diamine shown by drawing 8 the various oxadiazole shown by drawing 9 other polypyrrole poly aniline poly-N-vinyl carbazole polyphenylene vinylene etc. may be used.

[0044] Sensitizing dye will absorb incident light and will be in an excitation state an electron is passed to a transparent semiconductor and a hole is neutralized by the carrier moving bed after that. Therefore the LUMO level of sensitizing dye is the same as the conducting-zone level of a transparent semiconductor or has the necessity of being above it and the HOMO level of sensitizing dye is the same as the valence band level of the carrier moving bed or the oxidation-reduction potential of ion or needs to be below it.

[0045] It is desirable for sensitizing dye just to have an adsorption site for adsorbing to a transparent semiconductor strongly and to have functional groups such as a carboxyl group a hydroxyalkyl group a hydroxyl sulfone group a carboxy alkyl group in a molecule.

[0046] And ruthenium tris ruthenium screw osmium tris An osmium screw type transition metal complex and a polynuclear complex a ruthenium SHISUJI Aqua bipyridyl complex It is preferred that it is the structure which had a functional group in the last paragraph in phthalocyanine dye porphyrin dye perylene coloring matter an anthraquinone pigment azo dye kino FUTARON coloring matter naphthoquinone coloring matter cyanine dye merocyanine

dyeetc.

[0047]The coloring matter which sticks to each part of a transparent semiconductor as one color may comprise one kindand in order to acquire the color for which it asksthe transparent semiconductor surface may be adsorbed in the mixture of two or more coloring matter.

[0048]**** for what colors of a color is also goodand the several colors of them do not need to contribute to photoelectric conversion as sensitizing dye. Howeverat least two or more colors in the color used need to contribute to the photoelectric conversion function as sensitizing dye.

[0049]Adsorption to the transparent semiconductor of coloring matter can be performed by immersing a transparent semiconductor into the solvent which coloring matter is dissolvingand can also heat a solvent in that case. In order to acquire the color for which it askswhen making two or more kinds of coloring matter stick to the same placethe solution of the mixture of those coloring matter may be used.

[0050]What is necessary is just to form the mask used in the control method of the place the coloring matter adsorption to the transparent semiconductor surface of this invention with the photolithographic method etc. In Example 2when carrying out decomposition removal of the coloring matter by UV irradiationthe light which focused using the lens etc.and the method of scanning a substrate top by a laser beam may be used for UV irradiation.

[0051]The material used as a transparent semiconductor is a semiconductor with little optical absorption of a light rangeIn a metal oxide semiconductorthe oxide of a transition metalfor exampletitaniuma zirconiumOxidessuch as hafniumstrontiumzincindiumyttriuma lanternvanadiumniobiumtantalumchromiummolybdenumand tungstenand these multiple oxidesor an oxide mixture is preferred. Perovskites like SrTiO_3 CaTiO_3 BaTiO_3 MgTiO_3 and SrNb_2O_6 these multiple oxides or an oxide mixtureGaNetc. may be sufficient.

[0052]As for the adsorption to the transparent semiconductor surface of sensitizing dyemore than the thickness about a number molecular layer does not take place. Thereforein order to adjust the thickness of a colordetailed unevenness can be provided in a transparent semiconductor surfaceeffectual surface area can be adjustedand the amount of adsorption per unit area of sensitizing dye can also be controlled. Particle structure can be used as rugged structure. For examplewhen producing the fine structure using the sintered compact of a TiO_2 particle with a particle diameter of about 10 nmeffectual surface area can be controlled by adjusting the thickness of a particle layer.

[0053]When making sensitizing dye stick to a transparent semiconductor coloring matter moves in the inside of the transparent semiconductor under a mask and in order to prevent coloring matter oozing out on the outside of a mask pattern in a transparent semiconductor a separator material may be included in a randomness or predetermined pattern.

[0054]

[Effect of the Invention]As mentioned above by according to the multicolor dye sensitizing type solar cell of this invention obtaining a light filter with a photoelectric conversion function and using this in a display as a driving source of a display The electric power supplied from a power supply can be reduced without providing auxiliary power such as a solar cell in the exterior of a display and energy saving of a device can be attained. Since this light filter with a photoelectric conversion function serves as the composition of replacing the conventional light filter and it carries out photoelectric conversion of the light energy which the conventional light filter absorbed and was being changed into heat Electric power can be supplied without spoiling the luminosity and color reproduction nature of a screen compared with the conventional colored presentation panel. It can use as a window a signboard a container etc. into which information including the colored glass of a multicolor pattern a picture a character etc. with the added value of photoelectric conversion went with the multicolor dye sensitizing type solar cell of this invention.

DESCRIPTION OF DRAWINGS

[Brief Description of the Drawings]

[Drawing 1]The lineblock diagram of the multicolor dye sensitizing type solar cell of this invention.

[Drawing 2]The sectional view of a high-reflective-liquid-crystal display device using the multicolor dye sensitizing type solar cell of this invention.

[Drawing 3]The chemical formula of the sensitizing dye concerning the example of this invention.

[Drawing 4]The chemical formula of black sensitizing dye.

[Drawing 5]The sectional view of an electrochromic display device using the multicolor dye sensitizing type solar cell of this invention.

[Drawing 6]The figure explaining the illustrated glass using the multicolor dye sensitizing type solar cell of this invention.

[Drawing 7]The chemical formula of aluminum quinodimethane.

[Drawing 8]The chemical formula of diamine.

[Drawing 9]The chemical formula of various oxadiazole.

[Description of Notations]

- 101 -- The 1st transparent electrode
 - 102 -- Transparent semiconductor layer
 - 103 -- Red sensitizing dye adsorption part
 - 104 -- Green sensitizing dye adsorption part
 - 105 -- Blue sensitizing dye adsorption part
 - 106 -- Black sensitizing dye adsorption part
 - 107 -- Career moving bed
 - 108 -- The 2nd transparent electrode
 - 109 -- Auxiliary electrode
 - 201 -- Substrate
 - 202 -- TFT circuits
 - 203 -- Scatter reflection picture element electrode
 - 204 -- Liquid crystal layer
 - 205 -- Common electrode
 - 501 -- Counterelectrode
 - 502 -- The 1st transparent substrate
 - 503 -- Electrochromic solution layer
 - 504 -- Display electrode
 - 505 -- The 2nd transparent substrate
 - 601 -- Pattern
 - 602 -- Background
-

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公 開 特 許 公 報 (A)

(11) 特許出願公開番号
特開2000-268891
(P2000-268891A)

(43) 公開日 平成12年9月29日 (2000.9.29)

(51) Int.Cl. ⁷	識別記号	F I	テマコード* (参考)
H 0 1 M 14/00		H 0 1 M 14/00	P 5 F 0 5 1
H 0 1 L 31/04		H 0 1 L 31/04	Z 5 H 0 3 2

審査請求 未請求 請求項の数8 O L (全 8 頁)

(21) 出願番号 特願平11-74845

(22) 出願日 平成11年3月19日 (1999.3.19)

(71) 出願人 000003078
株式会社東芝
神奈川県川崎市幸区堀川町72番地
(72) 発明者 櫻井 正敏
神奈川県川崎市幸区小向東芝町1番地 株
式会社東芝研究開発センター内
(72) 発明者 内藤 勝之
神奈川県川崎市幸区小向東芝町1番地 株
式会社東芝研究開発センター内
(74) 代理人 100083161
弁理士 外川 英明

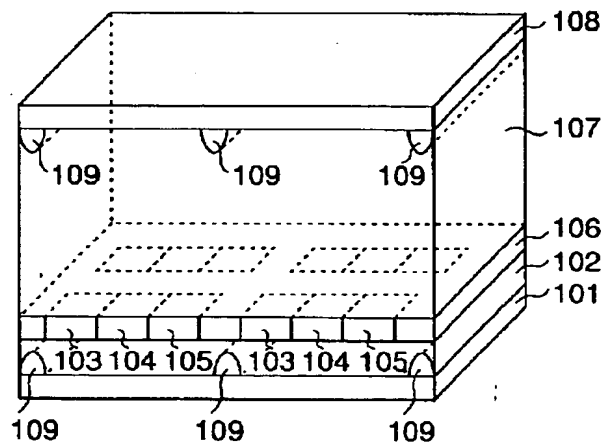
最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 多色色素増感透明半導体電極部材とその製造方法、多色色素増感型太陽電池、及び表示素子

(57) 【要約】

【課題】 表示素子、または看板等の複数の部位に複数の色を配置した、色素増感型太陽電池を提供する。

【解決手段】 第1の透明電極101と、第1の透明電極101上に設けられた透明半導体層102と、透明半導体層102表面の複数の部位に吸着した複数色の増感色素吸着部と、増感色素吸着部上に設けられたキャリア移動層107と、キャリア移動層107上に設けられた第2の透明電極108とから成る事を特徴とする多色色素増感型太陽電池。



【特許請求の範囲】

【請求項1】 透明半導体層と、前記透明半導体層表面の複数の部位に吸着した複数色の増感色素吸着部とから成る事を特徴とする多色素増感透明半導体電極部材。

【請求項2】 前記増感色素吸着部が、前記透明半導体層に規則的に複数色配置されている事を特徴とする請求項1記載の多色素増感透明半導体電極部材。

【請求項3】 第1の透明電極と、前記第1の透明電極上に設けられた透明半導体層と、前記透明半導体層表面の複数の部位に吸着した複数色の増感色素吸着部と、前記増感色素吸着部上に設けられたキャリア移動層と、前記キャリア移動層上に設けられた第2の透明電極とから成る事を特徴とする多色素増感型太陽電池。

【請求項4】 前記増感色素吸着部が、前記透明半導体層に規則的に複数色配置されている事を特徴とする請求項3記載の多色素増感型太陽電池。

【請求項5】 少なくとも前記第1の透明電極及び前記第2の透明電極の一方の表面、または少なくとも前記第1の透明電極及び前記第2の透明電極の一方の中に補助電極を設けた事を特徴とする請求項3または4記載の多色素増感型太陽電池。

【請求項6】 請求項4記載の多色素増感型太陽電池がカラーフィルタである事を特徴とする表示素子。

【請求項7】 前記表示素子が反射型液晶表示素子であることを特徴とする請求項6記載の表示素子。

【請求項8】 透明電極上に透明半導体を形成する工程と、前記透明半導体表面の複数の部位に複数色の増感色素を吸着させる工程と、前記透明半導体表面の特定の部分の前記増感色素を紫外線を照射する事によって脱離する工程とを有する事を特徴とする多色素増感透明半導体電極部材の製造方法。

【発明の詳細な説明】**【0001】**

【発明の属する技術分野】 本発明は、多色素増感透明半導体電極部材、多色素増感型太陽電池、表示素子、及び多色素増感透明半導体電極部材の製造方法に関する。

【0002】

【従来の技術】 現在、様々な用途に用いられている表示素子を駆動する電力は、例えば液晶表示素子では液晶表示素子の外部に設けられた電池によって供給されており、電池寿命により駆動時間が制限される事が問題となっている。駆動時間を長くする為には太陽電池の使用が効果的であるが、太陽電池を使用する場合には、表示素子の外部に太陽電池の受光部を設ける必要があり、表示素子が大きくなるという問題がある。

【0003】 表示素子が大きくなる事を防ぐ為に、表示素子内部に太陽電池を作成する方法もある。例えば、特許第2728041号に記載されるように、液晶表示素子の遮光部にSi等不透明な太陽電池を用いる方法があ

るが、遮光部は広い受光面積を確保できず、十分なエネルギーの供給は困難である。または特開平8-152620号に記載されるように、液晶表示素子の光吸収層に不透明な太陽電池を用いてこれをエネルギー源として駆動させる方法もあるが、光吸収層は液晶層の下に有る為、光が液晶層により遮られ、これも十分なエネルギー供給は困難である。

【0004】 その他に、表示素子内部に太陽電池を作製する方法としては、表示素子表面に光透過性の太陽電池を設ける方法もある。光を透過する機能を有する太陽電池としては、ガラス基板上にアモルファスシリコン太陽電池を設けた裏面透明電極太陽電池や、シリコンに微細孔を開ける事によって光の透過を可能とするシースルー太陽電池、色素増感型太陽電池などがある。しかし、裏面電極太陽電池は色がシリコンのバンドギャップに制限される為、表示素子は赤色以外、例えば青色や緑色などは表現出来なくなってしまう。また、シースルー太陽電池は、光透過性を微細孔で可能にする為、光の透過率とエネルギーの供給を共に高く取る事は出来ない。

【0005】 色素増感型太陽電池は、例えば特許第2664194号に記載されているように、第1の透明電極と、その上に設けられた透明半導体と、透明半導体表面に吸着した増感色素、その上のキャリア層と、キャリア層の上の第2の透明電極からなる。この色素増感型太陽電池は、以下の過程を経て動作する。

【0006】 入射した光が、第1の透明電極、透明半導体を通して増感色素に、または第2の透明電極、キャリア層を通して増感色素に到達すると、光はこの増感色素を励起し、LUMOレベルに電子を、HOMOレベルにホールを生じる。励起によって生じた増感色素のLUMOレベルの電子は、速やかに透明半導体の伝導帯へ移動し、第1の透明電極に渡る。増感色素のHOMOレベルに残ったホールはキャリア移動層から電子を受け取り、増感色素は中和される。電子を渡した事によりキャリア移動層中に生じたイオンもしくはホールはキャリア移動層中を拡散し、第2の透明電極に到達し、第2の透明電極から電子を受け取る。電子を受け取った第1の透明電極を負極、電子を渡した第2の透明電極を正極とする事により、色素増感型太陽電池として動作する。

【0007】

【発明が解決しようとする課題】 しかし、従来の色素増感型太陽電池では、1つの透明半導体に対して色素は1種類であった為、裏面透明電極太陽電池と同様、外観は1枚の色ガラス状であった。従って、複数の色を表現する事が出来ない為、表示装置の内部に設ける事は出来ず、光を吸収し発電する太陽電池のみとしての用途以外は考えられていない。

【0008】

【課題を解決するための手段】 そこで本発明は、透明半導体層と、透明半導体層表面の複数の部位に吸着した複

数色の増感色素吸着部とから成る事の特徴とする多色色素増感透明半導体電極部材を提供する。

【0009】この多色色素増感透明半導体電極部材の増感色素吸着部は、透明半導体層に規則的に複数色配置されていても良い。また本発明は、第1の透明電極と、第1の透明電極上に設けられた透明半導体層と、透明半導体層表面の複数の部位に吸着した複数色の増感色素吸着部と、増感色素吸着部に設けられたキャリア移動層と、キャリア移動層上に設けられた第2の透明電極とから成る事の特徴とする多色色素増感型太陽電池を提供する。

【0010】この多色色素増感型太陽電池の増感色素吸着部は、透明半導体層に規則的に複数色配置されていても良い。また、この多色色素増感型太陽電池には、少なくとも第1の透明電極及び第2の透明電極の一方の表面、または少なくとも第1の透明電極及び第2の透明電極の一方の中に補助電極を設けても良い。

【0011】さらに本発明は、これらの多色色素増感型太陽電池がカラーフィルターである表示素子を提供する。この表示素子は反射型液晶表示素子であっても良い。

【0012】また本発明は、透明電極上に透明半導体を形成する工程と、透明半導体表面の複数の部位に複数色の増感色素を吸着させる工程と、透明半導体表面の特定の部分の増感色素を紫外線を照射する事によって脱離する工程とを有する事の特徴とする多色色素増感透明半導体電極部材の製造方法を提供する。

【0013】

【発明の実施の形態】以下に、本発明の実施例を詳細に説明するが、本発明はこれらの実施例に限定されるものではない。本発明の第1の実施例について説明する。本実施例は図1の構成図に示すような4色の多色色素増感型太陽電池を用いて、図2の断面図に示すようにカラーフィルターを作製し、これを液晶表示素子としたものである。

【0014】本実施例の多色色素増感型太陽電池部分は図1のように第1の透明電極101と、第1の透明電極101の上の透明半導体102、透明半導体102に吸着された4色の増感色素吸着部103、104、105、106と、その上のキャリア移動層107、これらに対向する第2の透明電極108からなる。第1の透明電極101と第2の透明電極108上には補助電極109が形成されている。

【0015】図2がこの多色色素増感型太陽電池部分をカラーフィルターとして用いた反射型液晶表示素子である。基板201の上に、各画素毎に存在するTFT回路202、散乱反射画素電極203、液晶層204を積層した後、共通電極205を形成し、最上層に図1の様な多色色素増感型太陽電池部分が形成されている。なお、第1の透明電極101、または第2の透明電極108を

共通電極205とする事も可能であり、本実施例においては図1の第1の透明電極101を共通電極205とした。

【0016】増感色素としては、図3に示される色素において、 $n=0$ としたシアニンイエロー増感色素と、図3において $n=1$ としたシアニンマゼンタ増感色素と、図3において $n=2$ としたシアニンシアン増感色素を用いる。そして、シアニンイエロー増感色素とシアニンマゼンタ増感色素を2:1のモル比で混合したものを赤増感色素とし、シアニンイエロー増感色素とシアニンシアン増感色素を3:1のモル比で混合したものを緑増感色素とし、シアニンマゼンタ増感色素とシアニンシアン増感色素を3:2のモル比で混合したものを青増感色素とする。また、図4で示される色素を黒増感色素とする。

【0017】まず、図1に示す多色色素増感型太陽電池部分の製造方法を述べる。エタノール中に $TiCl_4$ を約 2mol/l 溶解し、メタノールを加える事で、約 50mg/ml チタンを含有するチタンアルコキシドを得る。これを加水分解した後、補助電極109として白金を蒸着した第1の透明電極101上に塗布し、約 400°C で約30分間焼成して透明半導体102として TiO_2 膜を得る。この時、 TiO_2 膜は、表面が平面だった場合に対する凹凸を設けた場合の比表面積が約600、膜厚は約 $5\mu\text{m}$ が好ましい。

【0018】次に、得られた TiO_2 膜を赤増感色素吸着部103のみ開口したマスクで覆い、赤増感色素のエタノール溶液中に浸漬する。約3時間浸漬した後、 TiO_2 膜を取り出し、エタノールで洗浄し、マスクを剥離する。次に、緑増感色素吸着部104を開口したマスクを用いて緑増感色素のエタノール溶液中に浸漬する。約3時間浸漬した後、 TiO_2 膜を取り出しエタノールで洗浄し、マスクを外す。次に、青増感色素吸着部105を開口したマスクを用いて青増感色素のエタノール溶液中に浸漬する。約3時間浸漬した後、 TiO_2 膜を取り出しエタノールで洗浄し、マスクを外す。その後、黒増感色素のエタノール溶液中に約3時間浸漬し、エタノールで洗浄する。

【0019】この上層に、エチレンカーボネートと、 $(C_3H_7)_4NI$ と I_2 を等モルずつ含むアセトニトリルを、体積比でそれぞれ約80%、約20%となる様混合した電解液と、スペーサーとして用いる直径約 $10\mu\text{m}$ のポリマービーズとを、上記の増感色素を吸着した第1の透明電極101と、第2の透明電極108で挟み込み、側面を樹脂で封止して多色色素増感型太陽電池部分を得る。

【0020】一方、図2に示すように、基板201上にTFT回路202、散乱反射画素電極203を積層する。この基板201と多色色素増感型太陽電池部分の第1の透明電極101を共通電極205として、液晶層204を挟持し、多色色素増感型太陽電池部分をカラーフ

ィルターとする反射型液晶表示素子を完成する。

【0021】この多色色素増感型太陽電池付き反射型液晶表示素子に疑似太陽光を約 $750\text{mW}/\text{cm}^2$ の強度で照射したところ、反射型液晶表示素子として用いる事が出来るだけでなく、太陽電池として用いる事が出来、光電変換効率を求めたところ、エネルギー変換効率約6.5%が得られた。

【0022】次に本発明の第2の実施例について説明する。本実施例は第1の実施例と同様に、図1の構成図に示すような4色の多色色素増感型太陽電池を用いて、図5の断面図に示すようにカラーフィルターを作製し、これをエレクトロクロミック表示素子としたものである。

【0023】本実施例の多色色素増感型太陽電池部分は実施例1と同様、図1のように構成されている。図5においては、図1と共通する部分には同じ符号を付け、その説明を省略する。

【0024】図5がこの多色色素増感型太陽電池部分をカラーフィルターとして用いたエレクトロクロミック表示素子である。第1の透明基板502上には対向電極501があり、エレクトロクロミック溶液層503、各画素毎に存在する表示電極504、第2の透明基板505を積層し、エレクトロクロミック表示素子部を構成する。

【0025】また、第1の透明電極101は、このエレクトロクロミック表示素子部の第2の透明基板505に接続され、最上層に図1と同様な多色色素増感型太陽電池部分を形成している。本実施例においては第1の透明電極101を第2の透明基板505に接続したが、第2の透明電極108を接続する事も可能である。

【0026】次に、このエレクトロクロミック表示素子の製造方法を述べる。本実施例の多色色素増感型太陽電池部分の増感色素と第1の透明電極101上の透明半導体102としての TiO_2 膜の作製方法は、実施例1と同様である。

【0027】この後、得られた TiO_2 膜を、赤増感色素のエタノール溶液中に浸漬する。約1時間浸漬させた後 TiO_2 膜を取り出し、エタノールで洗浄後、赤増感色素吸着部103にマスクをかぶせ、波長約 200nm の紫外線を約30分照射する。その後、エタノールで洗浄する。次に、緑増感色素のエタノール溶液中に浸漬する。約1時間浸漬させた後 TiO_2 膜を取り出し、エタノールで洗浄後、緑増感色素吸着部104にマスクをかぶせ、波長約 200nm の紫外線を約30分照射する。その後、エタノールで洗浄する。次に、青増感色素のエタノール溶液中に浸漬する。約1時間浸漬させた後 TiO_2 膜を取り出し、エタノールで洗浄後、青増感色素吸着部105にマスクをかぶせ、波長約 200nm の紫外線を約30分照射する。その後マスクをはずし、エタノールで洗浄する。次に黒増感色素のエタノール溶液中に約3時間浸漬し、エタノールで洗浄する。さらに、実施

例1と同様に作製して多色色素増感型太陽電池部分を得る。

【0028】この多色色素増感型太陽電池部分をカラーフィルターとし、対向電極501を設けた第1の透明基板502の上に、エレクトロクロミック溶液層503、表示電極504、第2の透明基板505を積層した後、その上に、多色色素増感型太陽電池部分の第1の透明電極101を接続して、エレクトロクロミック表示素子を完成する。

【0029】この多色色素増感型太陽電池付きエレクトロクロミック表示素子に疑似太陽光を約 $750\text{mW}/\text{cm}^2$ の強度で照射したところ、エレクトロクロミック表示素子として用いる事が出来るだけでなく、太陽電池として用いる事が出来、光電変換効率を求めたところ、エネルギー変換効率約6.5%が得られた。

【0030】次に、本発明の第3の実施例について説明する。本実施例は、2色の多色色素増感型太陽電池を用いて、図6に示すような絵入りガラスを作製するものである。

【0031】本実施例の多色色素増感型太陽電池部分は実施例1と同様の方法で作製し、構成されている。しかし、増感色素のパターンは実施例1と違い、マスクを用いて図柄601と、背景602にそれぞれの増感色素を吸着させている。本実施例では、図柄601に実施例1の赤増感色素を、背景602に実施例1の青増感色素を用いた。また、光を通さない部分を持たない為、補助電極109は用いていない。

【0032】この多色色素増感型太陽電池付き絵入りガラスに疑似太陽光を約 $750\text{mW}/\text{cm}^2$ の強度で照射したところ、太陽電池として用いることが出来、光電変換効率を求めたところ、エネルギー変換効率約6.5%が得られた。

【0033】これまでの表示装置では、光エネルギーの一部はカラーフィルターに吸収され、熱に変えられていた。しかし、本発明の多色色素増感型太陽電池をカラーフィルターとして用いることにより、熱に変えられていた光エネルギーを光電変換し、電力を供給することが出来る。表示装置としては、液晶表示素子に限らず、特開平6-250233に示されるようなエレクトロクロミック表示素子や、ELディスプレイ、プラズマディスプレイ、ブラウン管を用いたディスプレイなどの表示素子を用いることも出来る。

【0034】また、本発明の多色色素増感型太陽電池によって、ガラスなどに絵や文字等の図柄を配し、電力を供給する事の出来る窓や看板、容器などとして用いる事も出来る。

【0035】本発明で用いられる透明電極とは、透明基板表面に透明導電層の設けられた、2層から構成されているものであっても良い。その場合は、透明基板としては、ガラスやポリマーフィルム等があり、透明導電層と

しては、フッ素やインジウム、アルミニウム等をドーブした酸化錫、酸化亜鉛等が好ましい。さらに、透明導電層には、光透過をあまり遮らない程度の微量な、白金、金、銀、銅、アルミニウムなどの不透明な金属層が含まれていても良い。

【0036】本発明の実施例では、多色色素増感型太陽電池の、正極、負極共に、透明電極を用いており、透明電極を透明基板と透明導電層の2層で構成している。しかし、透明電極に用いられる透明導電層の導電性はあまり良くなく、変換効率が下がってしまう。従って、補助電極を設ける事によって変換効率を上げる事も出来る。

【0037】例えば、透明半導体表面に、赤、青、緑、黒の4色を配置する場合等は、黒色の部分は光をほとんど透過しない為、その黒色の部分に不透明な金属等から成る補助電極を設けても外観にはほとんど影響がなく、変換効率を上げる為に有効である。

【0038】補助電極の位置は、負極は透明半導体と透明電極の間、もしくは透明電極を透明基板と透明導電層の2層から構成した場合は、透明電極中の透明導電層と透明基板との間が好ましく、正極では、電極表面、もしくは透明電極を透明基板と透明導電層の2層から構成した場合は、透明電極中で透明導電層と透明基板との間が好ましい。

【0039】また、補助電極の材料としては、白金、金、銀、銅、アルミニウム等の金属や、グラファイト等の導電性の高い材料が望ましい。光によって励起された増感色素は、LUMOレベルに電子を、HOMOレベルにホールを生じる。励起によって生じた増感色素のLUMOレベルの電子は、速やかに透明半導体の伝導帯へ移動し、第1の透明電極に渡る。この時、増感色素のHOMOレベルにはホールが残っている為、キャリア移動層は、このホールを中和する働きを持つキャリアを含む材料であれば良く、キャリアの種類は電子でもホールでもイオンでも良い。

【0040】キャリア移動層としては液体材料でも固体材料でも良い。液体材料としては、例えばヨウ化テトラプロピルアンモニウム約0.5mol/lと、ヨウ化カリウム約0.02mol/lと、ヨウ素約0.03mol/lから成る、アセトニトリル/炭酸エチレン混合溶媒電解質溶液等でも良い。

【0041】固体材料としては、固体イオン移動材料か、固体ホール、もしくは電子移動材料が好ましい。固体イオン移動材料としては、例えば、アセトニトリルや、エチレンカーボネート、プロピレンカーボネート、またはこれらの混合物に、ポリエチレンオキサイドや、ポリアクリロニトリル、ポリフッ化ビニリデン、ポリビニルアルコール、ポリアクリル酸、ポリアクリルアミド等のホストポリマーを混入して重合させたゲル電解質や、ポリエチレンオキサイド、またはポリエチレン等の高分子側鎖に、スルホンイミド塩や、アルキルイミダゾ

リウム塩、テトラシアノキノジメタン塩、ジシアノキノジイミン塩等の塩を持つ、固体電解質等を用いる事も出来る。

【0042】固体ホール、もしくは電子移動材料としては、結晶性、もしくはアモルファス性の有機分子を用いる事が出来る。結晶性を持つものとしては、ペリレン、コロネン等の多環芳香族や、各種金属フタロシアニン、ペリレンテトラカルボン酸、また、テトラシアフルバレン、テトラシアノキノジメタン等の電荷移動錯体等を用いても良い。

【0043】アモルファス材料としては、図7で示されるアルミニウムキノジメタンや、図8で示されるジアミン、図9で示される各種オキサジアゾール、その他にも、ポリピロール、ポリアニリン、ポリN-ビニルカルバゾール、ポリフェニレンビニレン等を用いても良い。

【0044】増感色素は、入射光を吸収して励起状態になり、電子を透明半導体に渡し、その後キャリア移動層でホールが中和される。従って、増感色素のLUMO準位は透明半導体の伝導帯準位と同じかそれより上にある必要があり、増感色素のHOMO準位はキャリア移動層の価電子帯準位、もしくはイオンの酸化還元電位と同じかそれより下にある必要がある。

【0045】また、増感色素は透明半導体に強く吸着する為の、吸着サイトを持っていれば良く、カルボキシル基や、ヒドロキシアルキル基、ヒドロキシル基、スルホン基、カルボキシアルキル基等の官能基を分子中に持つ事が望ましい。

【0046】そして、ルテニウムートリス、ルテニウムービス、オスミウムートリス、オスミウムービス型の遷移金属錯体や、多核錯体、ルテニウムーシスージアクアービピリジル錯体、フタロシアニン色素、ポルフィリン色素、ペリレン色素、アントラキノン色素、アゾ色素、キノフタロン色素、ナフトキノン色素、シアニン色素、メロシアン色素等に、前段落中の官能基を持った構造である事が好ましい。

【0047】透明半導体の各部位に1つの色として吸着する色素は、1種類で構成されていても良いし、所望する色を得る為に、複数の色素の混合物が透明半導体表面に吸着されていても良い。

【0048】また、色は何色用いても良く、そのうちの数色は、増感色素として光電変換に寄与していなくても良い。ただし、用いられる色のうち少なくとも2色以上は、増感色素として光電変換機能に寄与している必要がある。

【0049】色素の透明半導体への吸着は、色素が溶解している溶媒中に透明半導体を浸漬する事により行う事が出来、その際、溶媒を加熱する事も出来る。所望する色を得る為に、二種類以上の色素を同一の場所に吸着させる場合には、それらの色素の混合物の溶液を用いても良い。

【0050】本発明の透明半導体表面への色素吸着の場所の制御方法において用いるマスクは、フォトリソグラフィ法等により形成すれば良い。また、実施例2において、紫外線照射によって、色素を分解除去する場合、紫外線照射は、レンズ等を用いて焦点を絞った光や、レーザー光で基板上を走査する方法でも良い。

【0051】透明半導体として用いられる材料は、可視光領域の光吸収が少ない半導体で、金属酸化物半導体では遷移金属の酸化物、例えばチタン、ジルコニウム、ハフニウム、ストロンチウム、亜鉛、インジウム、イットリウム、ランタン、バナジウム、ニオブ、タンタル、クロム、モリブデン、タングステン等の酸化物、及びこれらの複合酸化物、または酸化物混合物が好ましい。 SrTiO_3 、 CaTiO_3 、 BaTiO_3 、 MgTiO_3 、 SrNb_2O_6 の様なペロブスカイト、あるいはこれらの複合酸化物、または酸化物混合物、またGaN等でも良い。

【0052】増感色素の透明半導体表面への吸着は数分子層程度の厚み以上は起こらない。従って、色の濃さを調整する為に、透明半導体表面に微細な凹凸を設け実効的な表面積を調節し、増感色素の単位面積当たりの吸着量を制御する事も出来る。凹凸構造としては、微粒子構造を用いる事が出来る。例えば粒径約10nmの TiO_2 微粒子の焼結体を用いて微細構造を作製する場合には、微粒子層の厚みを調節する事により、実効的な表面積を制御できる。

【0053】また、透明半導体に増感色素を吸着させる際に、マスクの下で透明半導体中を色素が移動し、マスクパターンの外側に色素がしみだすのを防ぐ為に、透明半導体中には、ランダム、または所定のパターンにセパレータ材料を含ませても良い。

【0054】

【発明の効果】以上のように、本発明の多色色素増感型太陽電池によれば、光電変換機能を持ったカラーフィルターが得られ、これを表示装置の駆動電源として表示装置中で用いる事により、表示装置の外部に太陽電池等の補助電源を設けずに、電源から供給される電力を低減し、装置の省エネルギー化を図る事が出来る。この光電変換機能付きカラーフィルターは従来のカラーフィルターに置き換わる構成となる為、従来のカラーフィルターが吸収して熱に変えていた光エネルギーを光電変換する

ので、従来のカラー表示パネルに比べて画面の明るさや、色再現性を損なう事なく電力を供給する事が出来る。また、本発明の多色色素増感型太陽電池により、光電変換という付加価値を持った、多色パターンの色ガラスや、絵や文字等の情報が入った窓、看板、容器等として用いる事が出来る。

【図面の簡単な説明】

【図1】 本発明の多色色素増感型太陽電池の構成図。

【図2】 本発明の多色色素増感型太陽電池を用いた反射型液晶表示素子の断面図。

【図3】 本発明の実施例に係る増感色素の化学式。

【図4】 黒増感色素の化学式。

【図5】 本発明の多色色素増感型太陽電池を用いたエレクトロクロミック表示素子の断面図。

【図6】 本発明の多色色素増感型太陽電池を用いた絵入りガラスを説明する図。

【図7】 アルミニウムキノジメタンの化学式。

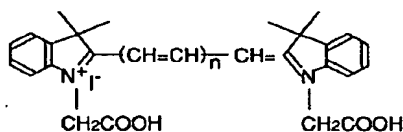
【図8】 ジアミンの化学式。

【図9】 各種オキサジアゾールの化学式。

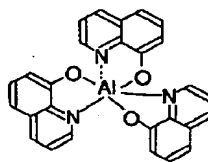
【符号の説明】

- 101…第1の透明電極
- 102…透明半導体層
- 103…赤増感色素吸着部
- 104…緑増感色素吸着部
- 105…青増感色素吸着部
- 106…黒増感色素吸着部
- 107…キャリア移動層
- 108…第2の透明電極
- 109…補助電極
- 201…基板
- 202…TFE回路
- 203…散乱反射画素電極
- 204…液晶層
- 205…共通電極
- 501…対向電極
- 502…第1の透明基板
- 503…エレクトロクロミック溶液層
- 504…表示電極
- 505…第2の透明基板
- 601…図柄
- 602…背景

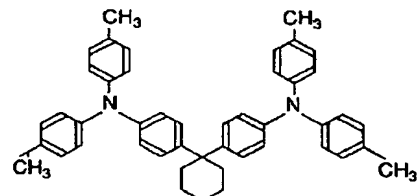
【図3】



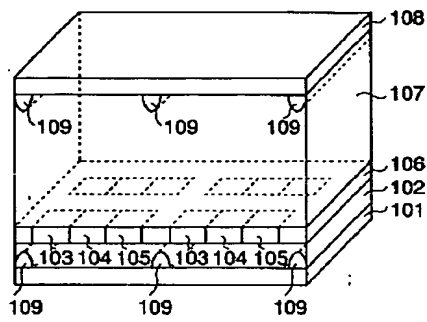
【図7】



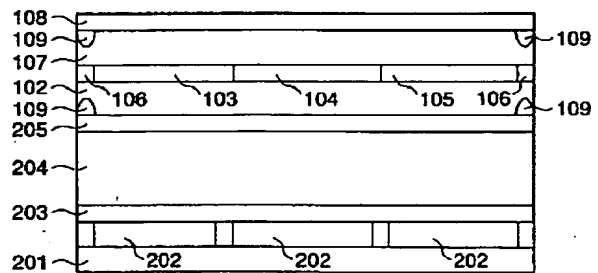
【図8】



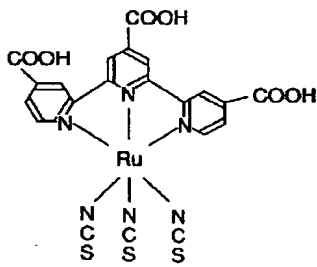
【図1】



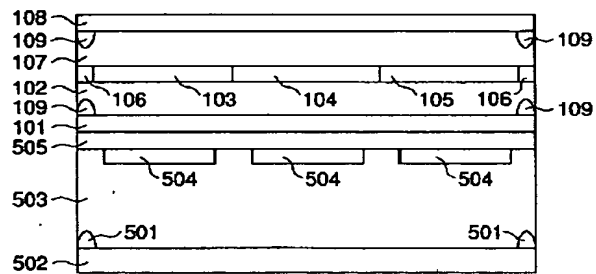
【図2】



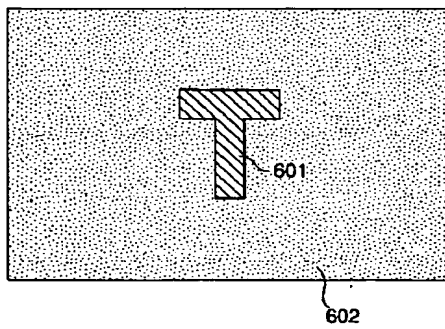
【図4】



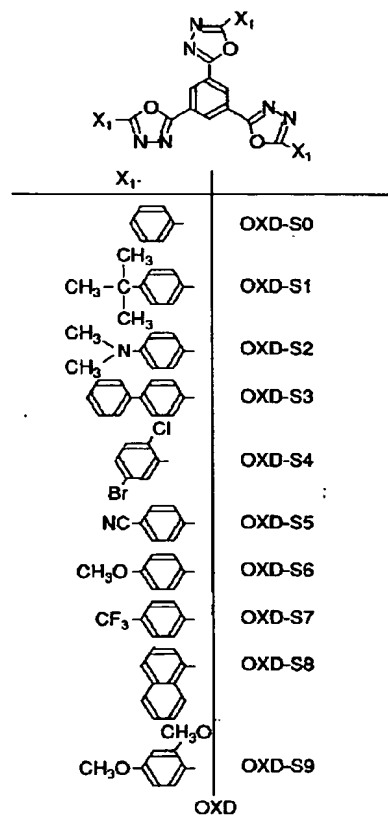
【図5】



【図6】



【図 9】



フロントページの続き

(72)発明者 堀口 昭宏
 神奈川県川崎市幸区小向東芝町1番地 株
 式会社東芝研究開発センター内
 (72)発明者 角野 裕康
 神奈川県川崎市幸区小向東芝町1番地 株
 式会社東芝研究開発センター内

(72)発明者 米津 麻紀
 神奈川県川崎市幸区小向東芝町1番地 株
 式会社東芝研究開発センター内
 Fターム(参考) 5F051 AA14
 5H032 AA06 AS16 BB10 CC11 EE07
 EE16 HH10